

# FLEXIBLE SUBSTRATE FOR PRINTED WIRING, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Patent number: JP2001168496

Publication date: 2001-06-22

Inventor: FUJIEDA NOBUHIKO; MAKINO SHIGEO; TAKAGI KANEYUKI

Applicant: MITSUI CHEMICALS INC; TAKAGI KANEYUKI; OKUNO CHEM IND CO; TOHO KAKEN KOGYO KK

Classification:

- international: *H05K1/03; H05K3/18; H05K1/03; H05K3/18; (IPC1-7): H05K3/18; H05K1/03*

- european:

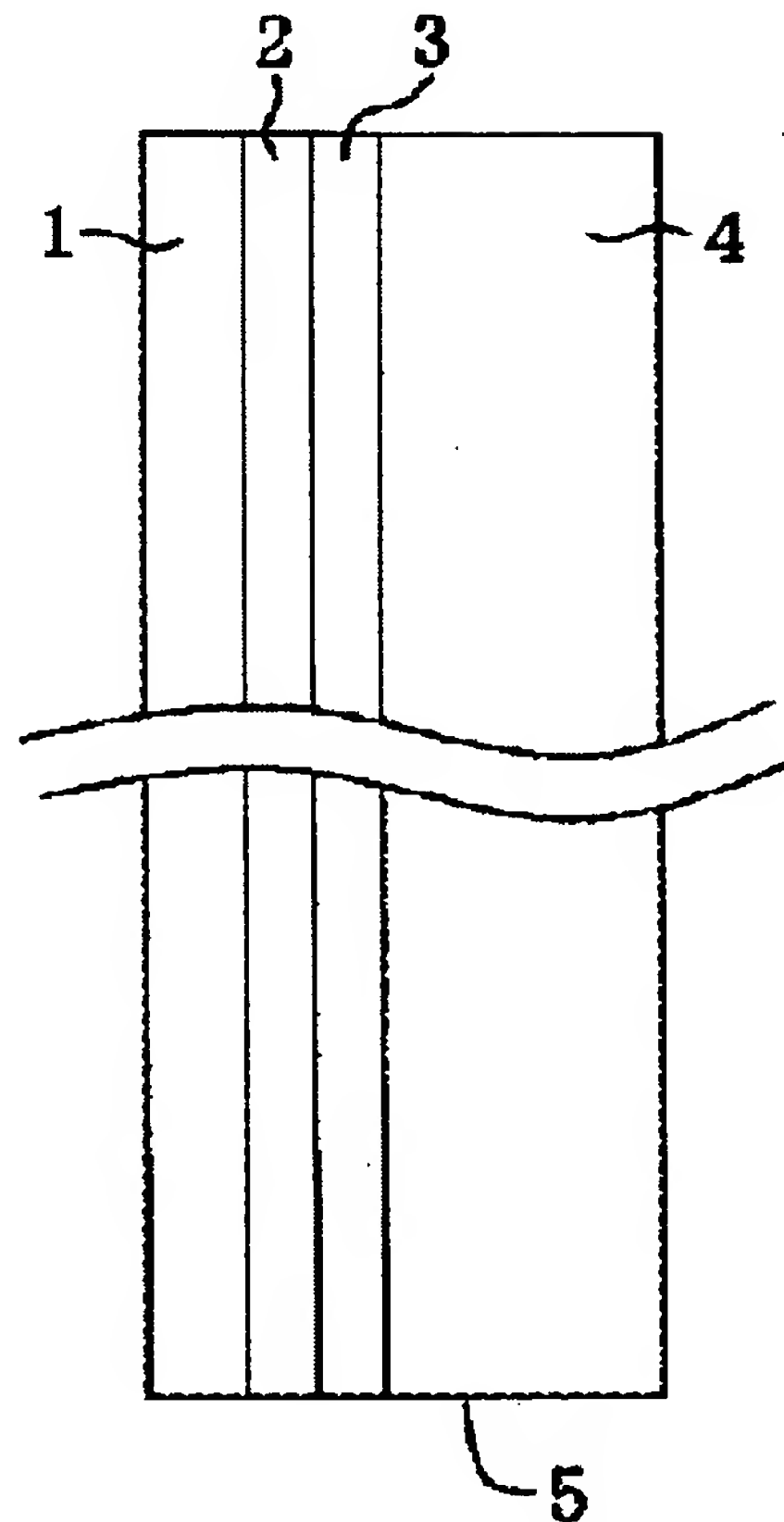
Application number: JP19990353633 19991213

Priority number(s): JP19990353633 19991213

Report a data error here

## Abstract of JP2001168496

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flexible substrate for printed wiring that does not require special surface treatment of polyimide film, reduces costs while saving complex labor, controls copper plating to desired thickness, and has high heat resistance and adhesive properties, and to provide its manufacturing method. **SOLUTION:** A heat-resistance resin composition covering for electroless plating for eliminating the need for the corrosion of one surface or both the surfaces of a polyimide films is formed, electroless copper plating is made by each process of covering activation, catalysis imparting, and catalysis activation, and then copper plating covering is formed to desired thickness through electroless plating.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-168496  
(P2001-168496A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001. 6. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	A 5 E 3 4 3
1/03	6 1 0	1/03	6 1 0 N

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-353633

(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 598078931  
高木 謙行  
東京都新宿区西落合1丁目8番8号

(71) 出願人 591021028  
奥野製薬工業株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(74) 代理人 100094536  
弁理士 高橋 隆二 (外2名)

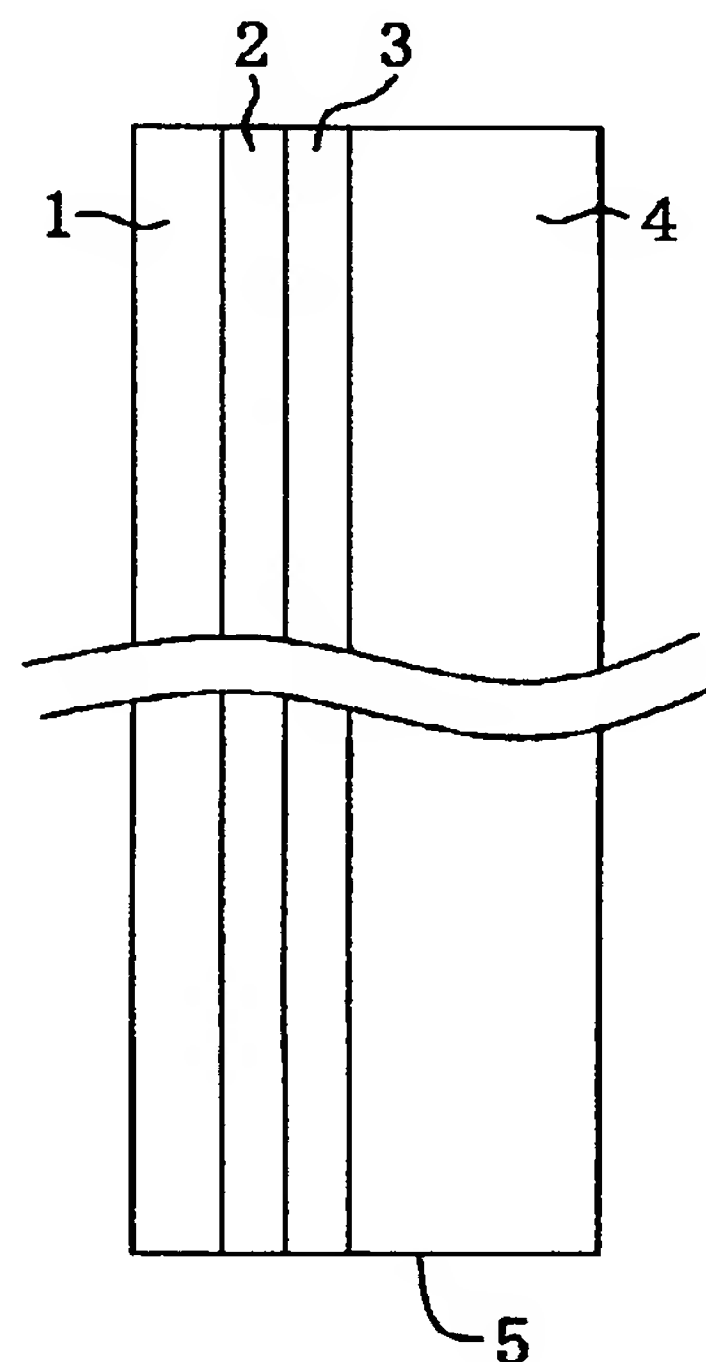
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線用フレキシブル基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムの特別な表面処理を必要とせず、煩雑な手間を省いてコストを下げ、銅めっきを所望の厚さ制御可能で、且つ高耐熱性、高接着性の優れたプリント配線用フレキシブル基板およびその製造方法。

【解決手段】 ポリイミドフィルムの片面或いは両面腐食工程が不要の耐熱性無電解めっき用樹脂組成物被膜を形成し、被膜活性化、触媒付与、触媒活性化の各工程により無電解銅めっきを行った後、電解めっきにより銅めっき皮膜を所望の厚さに形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミドフィルムの片面或いは両面に、腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物被膜を形成する工程、該被膜活性化工程、触媒付与工程、触媒活性化工程、および無電解金属めっき工程の5工程からなる無電解めっき方法により無電解銅めっきを行った後、電解めっきにより所望の厚さに銅めっきすることを特徴とするプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

【請求項2】腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、下記(A)の群から選ばれた少なくとも1種の窒素・水素結合を有する化学構造と、造塩性官能基とを組み合わせた樹脂組成物であり、該樹脂組成物の被膜をフィルムの両面に形成することを特徴とする請求項1記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

(A) アミノ基、イミノ結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、第二アミン及びメラミン構造

【請求項3】腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、造塩性官能基を含む下記(1)、

(2) 及び(3)のいずれか一つの組み合わせであり、該樹脂組成物の被膜をフィルムの片面に形成せしめ、かつ触媒付与工程においてPdがカチオンとして存在する弱酸性水溶液を使用することを特徴とする請求項1記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

(1) 塩基性化学構造を有する低分子量化合物、炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーおよび二重結合を有する多塩基酸からなる組み合わせ。

(2) 塩基性化学構造密度の高い接着性ポリマーと該ポリマーと相溶性のある二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ。

(3) 塩基性化学構造として、硬化反応で水素・窒素結合を生成する樹脂成分と炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーまたは二重結合を有する多塩基酸のいずれか一方もしくは双方とからなる組み合わせ。

【請求項4】腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物の塩基性化学構造が、第二アミン構造もしくはメラミン構造のいずれかであり、造塩性官能基を有する成分がトリメリット酸もしくはその誘導体であることを特徴とする請求項3記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、電子工業分野に普及しつつある、プリント配線用フレキシブル基板およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアミドフィルムのフレキシブル基板は、TABテープやプリント配線版向けに使用されている。熱膨張係数が小さく、チップとプリント配線版との

接合における問題が少なく、機械的特性や耐熱性に優れている。近年、電子機器の軽薄短小化が急激に進行し、FPC、TABの需要が増大している。さらに、チップの高集積化がさらに高まりポリイミド銅箔積層板は、CSP、BGAへの要求も高まりつつある。従来ポリイミドフィルムのフレキシブル銅張り積層板については、スパッターリング法による製造方法の技術が公知である。例えば、特開平09-136378号にはスパッターリング法による金属薄膜基板の製造法の技術が開示されている。該スパッターリング法による金属薄膜基板は、ポリイミドフィルムに銅スパッターリングによる方法でポリイミドフィルム上に銅を形成させるにことにより製造されていた。あるいは、特開平7-243049号にはヒドラジンとアルカリ金属水酸化物を含有する水溶液によりポリイミドの表面をエッチングして無電解めっき法により銅のめっき皮膜を形成させることにより製造されていた。前記のスパッターリング法は、大きなチャンバーを必要とし、作業が煩雑で形成速度がおそく歩留まりが悪いことよりコスト高となっていた。また、上記のヒドラジンとアルカリ金属水酸化物によるエッチング処理については、ヒドラジンに毒性があるため安全性及び作業性にかなりの神経を使うという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き事情に鑑みて検討された結果なされたものであり、優れた生産性を上げるプリント配線用フレキシブル基板およびその製造方法を提供ことを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ポリイミドフィルムの片面或いは両面に、腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物の被膜を形成する工程、該被膜を活性化する工程、触媒付与工程、触媒活性化工程、及び無電解金属めっき工程の5工程からなる無電解めっき方法により無電解銅めっきを行った後、電解銅めっきにより所望の厚さに銅めっきすることによりプリント配線用フレキシブル基板を製造する方法である。

【0005】本発明は、前記工程において腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、窒素・水素結合を有する下記(A)の群から選ばれた少なくとも1種の化学構造と、造塩性官能基とを組み合わせた樹脂組成物であり、その樹脂組成物の被膜をフィルムの両面に形成する両面プリント配線用フレキシブル基板を製造する方法である。

(A) アミノ基、イミノ結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、第二アミン及びメラミン構造。

【0006】本発明はまた、腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、造塩性官能基を含む下記(1)、(2)及び(3)のいずれか一つの組み合わせよりなり、その樹脂組成物の被膜をフィルムの片面

に形成せしめ、かつ触媒付与工程においてPdがカチオンとして存在する弱酸性水溶液を使用する片面プリント配線用フレキシブル基板を製造する方法である。

【0007】(1)塩基性化学構造を有する低分子量化合物、炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーおよび二重結合を有する多塩基酸からなる組み合わせ。

【0008】(2)塩基性化学構造密度の高い接着性ポリマーとそのポリマーと相溶性のある二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ。

【0009】(3)塩基性化学構造として、硬化反応で水素・窒素結合を生成する樹脂成分と炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーまたは二重結合を有する多塩基酸のいずれか一方もしくは双方とからなる組み合わせ。

【0010】本発明はさらに、前記片面プリント配線用基板の製造方法において腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物の塩基性化学構造が第二アミン構造もしくはメラミン構造のいずれかであり、造塩性官能基を有する成分がトリメリット酸もしくはその誘導体である片面プリント配線用フレキシブル基板を製造する方法である。

【0011】本発明においては、ポリイミドフィルムに上記無電解めっき用樹脂組成物を塗布したものに無電解銅めっきにより銅を析出させて導電性を持たせた後、電解銅めっきにより所望の厚さに銅めっき皮膜を形成するプリント配線用フレキシブル基板の製造方法であり、樹脂組成物をポリイミドフィルムの片面或いは両面に塗付することで、片面板或いは両面板の課題を解決するための手段となることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の態様】図1は本発明に係るプリント配線用フレキシブル基板の一例として、フレキシブル片面基板5、図2は同じく他の一例としてフレキシブル両面基板6の層構成を示すそれぞれの断面図である。図1および図2において、4は耐熱性絶縁基材、3は基材4の上に塗布された樹脂組成物の被膜、その上に形成された無電解銅めっき皮膜2の上に電解銅めっきの皮膜1が形成されている。以下本発明をさらに詳細に工程別に、且つ両面基板及び片面基板の両者について説明する。

【0013】第一工程において被めっき面上に形成する腐食工程を必要としない無電解めっき用樹脂組成物被膜の樹脂組成物とは(A)の群、すなわちアミノ基、イミノ結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、第二アミン及びメラミン構造、より選ばれた少なくとも1種の窒素・水素結合を有する化学構造と、造塩性官能基とを組み合わせた樹脂組成物であるが、この組成物の被膜は片面基板の総てには適用できず、さらに限定された下記(1)、(2)及び(3)の組み合わせが必要である。即ち、

(1)塩基性化学構造を有する低分子量化合物、炭素原

子間に二重結合を有する接着性ポリマー及び二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ。

【0014】(2)塩基性化学構造密度の高い接着性ポリマーとそのポリマーと相溶性のある多塩基酸とからなる組み合わせ。

【0015】(3)塩基性化学構造として硬化時に水素・窒素結合を生成する樹脂成分と二重結合を有する接着性ポリマーまたは二重結合を有する多塩基酸のいずれか一方もしくは双方とからなる組み合わせ。

【0016】片面基板の場合さらに樹脂組成物内容を限定する理由は、従来の腐食法による無電解めっきにおいて使用される触媒はプラスチック面上に付着しやすいように配慮された触媒で、片面のみに本発明に使用する樹脂組成物被膜を形成しても、裏面にも触媒が付着し、無電解金属めっき中にめっき皮膜が裏面にも析出して剥離するか、密着性は乏しいが付着する。この相違は基材に基因するものであるが、前者の場合は剥離皮膜のめっき液からの速やかな除去、後者の場合はめっき製品からの除去を必要とし、またいずれもめっき液の浪費となるので工業的に不適當である。

【0017】片面基板においてはプラスチック面には付着しない、したがって、通常のプラスチックの無電解めっきでは使用されていない触媒を使用しても触媒が付着する機能が要求され、前記片面基板用の樹脂組成物被膜はこの機能を果たすものである。

【0018】なお耐熱性とは、はんだ耐熱性試験に耐える耐熱性で通常260℃、10秒間の耐熱性が要求され、したがって、樹脂組成物を形成する各成分の熱分解温度が260℃以上であることが好ましい。このような耐熱性樹脂被膜が容易に得られる好ましい組み合わせとして、窒素・水素結合を有する塩基性成分には、メラミン構造及びアミンを硬化剤とするエポキシ樹脂に形成される第二アミン構造を有するもの、また造塩性官能基を有するものとしてトリメリット酸もしくはその誘導体があり、これらの組み合わせによりはんだ耐熱性260℃の無電解部分めっき用樹脂組成物被膜が得られる。

【0019】本発明の第一工程においてこれらの樹脂組成物被膜を得るには、これらを組み合わせた化学構造を有するか、もしくは硬化時にその化学構造を形成し得る成分を溶剤に溶解して塗布剤を調製し、塗布、加熱乾燥または硬化させることにより得られる。塗布剤をフィルム面に塗布するには、スプレー塗布、浸漬塗布、ダイコーターによる塗布等利用できるが、塗布膜厚の均一性、膜厚制御の容易さの点でダイコーターによる方法が優れている。好ましい膜厚は1~20μmである。

【0020】塗布後加熱乾燥を行うが、その温度及び時間は、熱硬化反応を伴うので、組成物の内容により異なり、また完全硬化を必要としない場合もあり、本工程以降の各工程を経て得られためっき皮膜が目的とする性能を発揮する条件を実験により求める。一般に80~16



0℃、30分の範囲である。

【0021】第二工程（被膜活性化工程）第一工程で形成された樹脂組成物被膜中に含まれる造塩性官能基である酸成分は遊離酸または酸無水物として存在し、このままの状態では次工程の触媒付与工程において触媒を付与することができない。この工程は被膜中の遊離酸または酸無水物をアルカリ金属塩とする工程で、その方法は該形成被膜を中性洗剤を含む弱アルカリ性の液中に50℃前後の温度で浸漬して行う。

【0022】第三工程（触媒付与工程）はPd触媒を活性化した被膜に付着させる工程であるが、片面基板の場合はPdカチオンを含む溶液（例えばPdCl<sub>2</sub>の弱塩酸酸性溶液）を使用する。両面基板の場合は、通常の腐食を行う無電解めっき方法で使用されているPdが錯アニオン中に存在する触媒を使用することもできる。この触媒の場合、次工程の還元が極めて容易にでき、価格的に有利となる。

【0023】第四工程（触媒活性化工程）は、触媒付与された被膜上のPdイオンを無電解めっきによって金属めっきを行う場合有効な金属Pdに還元する工程であるが、使用した触媒によって方法が異なる。すなわち、両面基板において、通常使用されているPdが錯アニオンとして存在する触媒を使用した場合、この触媒には還元剤の塩化第一錫も含有されているので塩酸中に浸漬するだけで短時間に金属Pdに還元される。

【0024】片面基板の場合は必ず部分めっき用Pdカチオンを含む触媒液を使用するので還元剤を使用して行う。還元剤としては一般に使用されている各種の還元剤、たとえばジメチルアミノボラン、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、ヒドラジン化合物及び水素化硼素ナトリウム等のいずれも使用できるが特に好ましいものはジメチルアミノボランである。

【0025】第五工程（無電解金属めっき工程）は、前工程で金属化されたPdが付着している被膜を、無電解銅めっき液に接触させてその被膜上に銅めっき皮膜を析出させる工程である。この工程では、通常の条件で無電解銅めっきに使用される無電解銅めっき液を使用し、通常の条件で無電解銅めっきを行うことができる。しかしながら、金属めっき液はその組成によりめっき析出速度が異なり、析出速度の速い場合には析出した銅の結晶が大きく、また析出応力大で、めっき皮膜の密着性の低下が大となる。析出速度の遅い無電解銅めっき液を使用することが好ましい。

【0026】本発明の核心となる、第一工程において腐食工程を必要としない無電解金属めっき用樹脂組成物被膜についてさらに詳細に説明する。

【0027】この被膜は、本発明者等の一人が出願した発明（特開平10-183358）及び平成10年特願167028の両発明の特許請求の範囲内にあるものである。後者の無電解部分めっき方法の発明は前者の発明

の樹脂組成物の内、部分めっき用としてさらに構造を限定した樹脂組成物を使用する方法である。従って、両面基板の製造には前者の発明の樹脂組成物を適用できるが、片面基板の場合、後者の特許請求範囲から外された構造の樹脂組成物は適用できず、後者の発明において使用する樹脂組成物被膜を使用することが必須条件である。以下、樹脂組成物被膜の内容について具体的に述べる。

【0028】本発明に使用する樹脂組成物被膜の必須の化学構造である（A）窒素・水素結合を有する化学構造としてアミノ基、イミノ結合、ウレタン結合、尿素結合、第二アミン構造及びメラミン構造が挙げられているが、これらの化学構造を有する化合物またはポリマーを以下に例示する。

【0029】アミノ基含有ポリマー、イミノ結合含有ポリマーには水溶性のメタノール等の低級アルコール可溶性のポリマーが多く、これらはポリイミドフィルムとの接着性に乏しい。むしろアミノフェノール、アミノ安息香酸及びイミダゾール系化合物等の低分子量化合物と、これらと相溶性のある耐熱性接着性ポリマーを併用することにより使用の可能性が高まる。片面基板の製造方法に挙げられている樹脂組成物の塩基性成分の一つである塩基性低分子量化合物とは前記の化合物類であり、これと組み合わせて使用する二重結合を有する耐熱性接着性ポリマーの一例として芳香族ポリエステル系接着剤を挙げることができる。

【0030】また他の塩基性成分として塩基性化学構造密度の高い接着性ポリマーが挙げられているがメラミン構造がこれに該当する。他の窒素・水素結合は、窒素含有成分と他の官能基含有ポリマーとの反応により得られる。すなわちウレタン結合はイソシアネート基とポリオール、尿素結合はイソシアネート基とポリアミン、第二アミン構造はアミノ基とエポキシ樹脂、メラミン構造は部分アルキル化メラミン（メラミンには近似構造をもつベンゾグアナミンも含むものとする）とポリオールまたはエポキシ樹脂との反応により得られる。

【0031】造塩性官能基とは、金属原子と塩を形成する官能基をいい、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、リン酸基等を挙げることができる。本発明において実用上好ましいのはカルボキシル基、スルホン酸基及びリン酸基である。造塩性官能基を有する化合物とは、前記の官能基を有するポリマーまたは低分子量化合物である。特に好ましいのは造塩性官能基としてカルボキシル基を有する化合物で、この場合一分子中に複数個のカルボキシル基を有する多塩基酸及び不飽和多塩基酸をモノマーとする共重合体あるいはグラフト共重合体が好ましい。このような具体例として、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ロジン、スチレン・無水マレイン酸共重合体等のマレイン酸変性ポリマーを例示できるが、片面基板の場合、主鎖に二重結

合を有するものとして1、4マレイン化ポリブタジエンに限定される。

【0032】芳香族系多塩基酸は、ベンゼン核に二重結合が有り、二重結合を有する多塩基酸として片面基板用の樹脂組成物に使用できる。具体例として無水フタル酸、無水トリメリット酸及びこれらの誘導体が挙げられる。特に好ましいのは無水トリメリット酸である。

【0033】接着性ポリマーとしては、ホットメルト型接着剤として使用されている両末端にカルボキシル基と水酸基とを有する芳香族ポリエステル系ポリマーが、二重結合とカルボキシル基とを有するので、めっき皮膜の析出性を阻害しない接着性改良ポリマーとして優れている。この様な接着性のあるポリマーとの併用に使用できる低分子量多塩基酸としてマロン酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸等の脂肪族多塩基酸およびトリメリット酸がある。片面基板の場合は二重結合のある不飽和酸に限定される。

【0034】これらの化合物は、本発明に例示されている総ての組み合わせに共通して無電解めっき方法が使用できるものではなく、無電解めっき方法において組み合わせられる窒素・水素結合を有する樹脂組成物に対する相溶性、この配合による樹脂組成物の基材に対する接着性の低下限度等に制約される。また(A)の化学構造を有するポリマーまたは化合物と造塩性官能基を有する化合物との組み合わせの他に、硬化剤、基材に対する成膜性、接着性を改良するための接着性改良剤、塗布作業性改良剤等の第三成分を無電解めっき性に支障の無い範囲内で添加することができる。

【0035】前記基材に対する成膜性、接着性改良剤として塗料のポリブタジエン系ポリオール、不飽和脂肪酸ポリエステル、乾性油変性ポリエステル、芳香族ポリエステル系接着剤、エポキシ樹脂、粘着性付与剤として使用されるノボラック類等がある。

【0036】以上述べたように、腐食工程を必要としない無電解金属めっき方法に使用する樹脂組成物被膜の化学構造は極めて一般的な塩基性構造と酸性基の組み合わせで、さらに主鎖に二重結合がある構造が組み合わせられれば部分めっきが可能となり、しかもこれらの化学構造が単一分子内に存在する必要が無く混合物で差し支えないので、このような化学構造の組み合わせ組成物は極めて多数考えられるが、各成分の溶剤溶解性、相溶性、得られた被膜の基材に対する接着性、また配合比率がめ

き皮膜の析出性及び樹脂被膜とめっき皮膜間の接着性に関係するので最適配合比の検討、得られためっき皮膜の目的とする用途への適合性等の多くの検討を経て始めて実用化に結び付くものである。

【0037】本発明においては、基材が対溶剤性の強い、したがって接着困難なポリイミド樹脂であり、260℃という高温耐熱性が要求される用途である。本発明者等は前記発明の組成物について鋭意検討した結果、本目的に適用し得る組成物を見出し、新しい工業的に価値あるフレキシブルプリント基板の製造方法を完成したものである。

【0038】本発明において使用する耐熱性絶縁基材は、各種ポリイミドフィルムであるが、例えば、ユーピレックスフィルム（宇部興産（株）製）、アピカルフィルム（鐘淵化学工業（株）製）、カプトンフィルム（東レ・デュポン（株）製）等で、厚みが25μm、50μmが実用的である。特に、表面処理をほどこした、例えばプラズマ処理、マット処理等によるフィルムについては接着効果が向上する。

【0039】

【実施例】本発明の腐食工程を必要としない無電解めっき用樹脂組成物被膜をポリイミドフィルム面上に形成して無電解銅めっきを行いプリント基板を製造する方法において樹脂組成物の組成を異にする被膜を形成する実施例を示すが、これらの実施例における実施要領ならびに評価方法は次の通りである。

【0040】実施要領

1. 実施要領

(1) フィルム上への樹脂組成物被膜の形成方法

各種ポリイミドフィルムをいずれも15cm×15cmサイズに切断し、その切断試料の片面に、各方法の実施例で調製した塗布剤を、スプレー法またはダイコーター法で塗布した後、各試料片を各々の条件により加熱乾燥して硬化させる。

(2) 無電解めっき方法

前記加熱処理された試料片に、第二工程～第五工程の各工程の条件により、各工程において使用する薬液を用いて無電解めっきを行う。

【0041】1. 使用薬液：塩酸以外はいずれも奥野製薬工業（株）製

【0042】

【表1】

第二工程（被膜活性化剤）	エースクリーンA220
第三工程（Pd触媒）	TMPアクチベーターまたはキャタリストC
第四工程（還元剤）	ジメチルアミノボラン または塩酸（キャタリストC使用の場合）
第五工程(無電解銅めっき剤)	OPC-750

【0043】 2. 各工程の実施条件  
【0044】

【表2】

第二工程	55℃、5分
第三工程	20℃、5分
第四工程	20℃、10分 キャタリストCを使用、塩酸還元の場合30℃、3分
第五工程	20℃、20分

【0045】 3. 電解めっき条件

硫酸銅めっき（トップルチナ81SW：奥野製薬（株）製）  
25℃、3Amp、90分/dm2

【0046】 4. 電解めっき皮膜の評価法

JISC 5012（8.6.1 テープ引きはがし強さ）および JISC 5012（10.5.1 はんだフロート法により異常の有無を確認する）。

【0047】

【実施の具体例】表3に塗布剤の種類とその配合比を示し、電解銅めっき後の皮膜の評価結果については、半田耐熱試験をした後テープ引き剥がしを行った結果を表3に併せて示す。

【0048】

【表3】

実施例 No.	樹脂組成				配合比				半田耐熱 260°×10秒	テープ引き 剥がし
	(A)	(B)	(C) 接着性付与剤及び /又は硬化剤	(D) 硬化促進剤	A	B	C	D PHR		
1	0-73/安息香酸	トリメリット酸	ビスフェノールA- 共重合樹脂	—	10	50	40	—	○	○
2	2,2,4,4-テトラヒドロ- 3,4-ジメチル-5H-ピリ ジン	1,4-ブタジエン モノマー	—	—	5	35	60	—	○	○
3	ブチルメタクリレート	トリメリット酸	—	p-トルエンスルホン酸	10	90	—	5	○	○
4	ブチルメタクリレート	トリメリット酸	エポキシ樹脂	p-トルエンスルホン酸	8	72	20	5	○	○
5	ベンジルメタクリレート	トリメリット酸	—	p-トルエンスルホン酸	10	90	—	5	○	○
6	ブチルメタクリレート- ベンジルメタクリレート 共重合樹脂	トリメリット酸	エポキシ樹脂	p-トルエンスルホン酸	8	72	20	5	○	○
7	ベンジルメタクリレート	トリメリット酸	エポキシ樹脂	p-トルエンスルホン酸	10	80	10	5	○	○
8	アクリル酸	トリメリット酸	エポキシ樹脂	—	35	50	15	—	○	○
9	ブチルメタクリレート- ベンジルメタクリレート 共重合樹脂 (注1)	トリメリット酸	エポキシ樹脂	p-トルエンスルホン酸	8	72	20	5	○	○

\* パイロン300：両末端にカルボキシ基と水酸基を有するホットメルト型芳香族熱可塑性接着剤で二重結合及びカルボキシ基を有するので、メッキ皮膜の析出性を阻害しない接着性改良成分として使用。

注1 混合比 1:1

#### 【0049】

【実施例1】表面の腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物（以下「樹脂組成物」と記載する）として、o-アミノ安息香酸、トリメリット酸、ビスフェノールA-共重合樹脂を、10-50-40の比で配合し（表1を参照）、ケトン系溶剤を使用して固形分5%の塗布剤を調製し、これをポリイミドフィルム（「ユーピレックス50SPA」）にスプレー塗布して、80℃で30分加熱、硬化させた後、前記の各条件

に従い無電解めっきおよび電解めっきを行った。

#### 【0050】

【実施例2】以下の実施例においては煩を避けて樹脂組成およびその配合比を省略し、表1の当該欄を参照とする。表1に示した樹脂組成およびその配合比で固形分を10%にした以外は、実施例1と同様に行った。

#### 【0051】

【実施例3】表示の樹脂組成物（この実施例では、硬化促進剤（D）としてp-トルエンスルホン酸を配合、実



施例8を除き以下同じ)を用い、ケトン系溶剤を使用して固形分10%の塗布剤を調製し、ポリイミドフィルムとして「ユーピレックス50SM」を使用し、ダイコーターで塗布して、140℃で30分加熱、硬化させた後、前記の各条件に従い無電解めっきおよび電解めっきを行った。

【0052】

【実施例4】表示の樹脂組成物を用い、固形分を20%にした以外は、実施例3と同様に行った。

【0053】

【実施例5】表示の樹脂組成物を用い、ポリイミドフィルムとして「ユーピレックス50SPA」を使用した以外は実施例3と同様な方法により無電解めっきおよび電解めっきを行った。

【0054】

【実施例6】表示の樹脂組成物を用い、固形分を20%にした以外は、実施例5と同様に行った。

【0055】

【実施例7】表示の樹脂組成物を用い、ポリイミドフィルムとして「アピカル50NPP」を使用した以外は実施例3と同様な方法により無電解めっきおよび電解めっきを行った。

【0056】

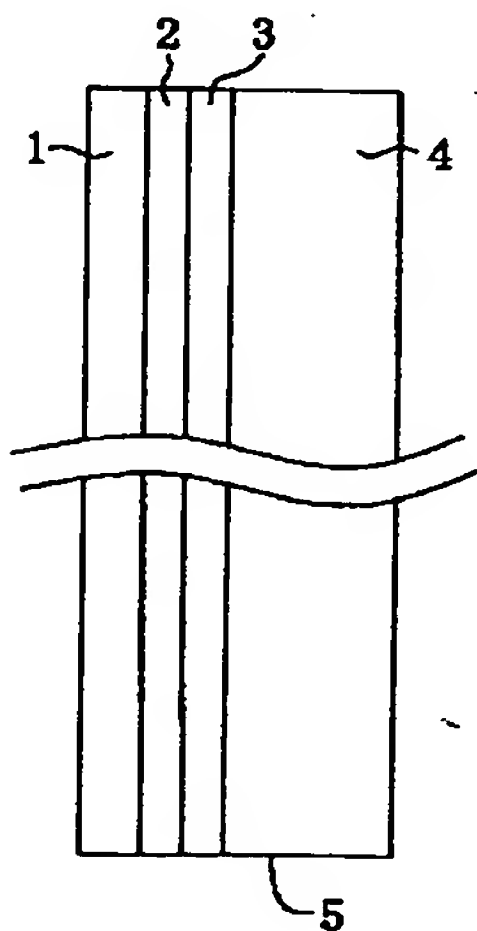
【実施例8】表示の樹脂組成物を用い、固形分を20%にした以外は、実施例3と同様に行った。

【0057】

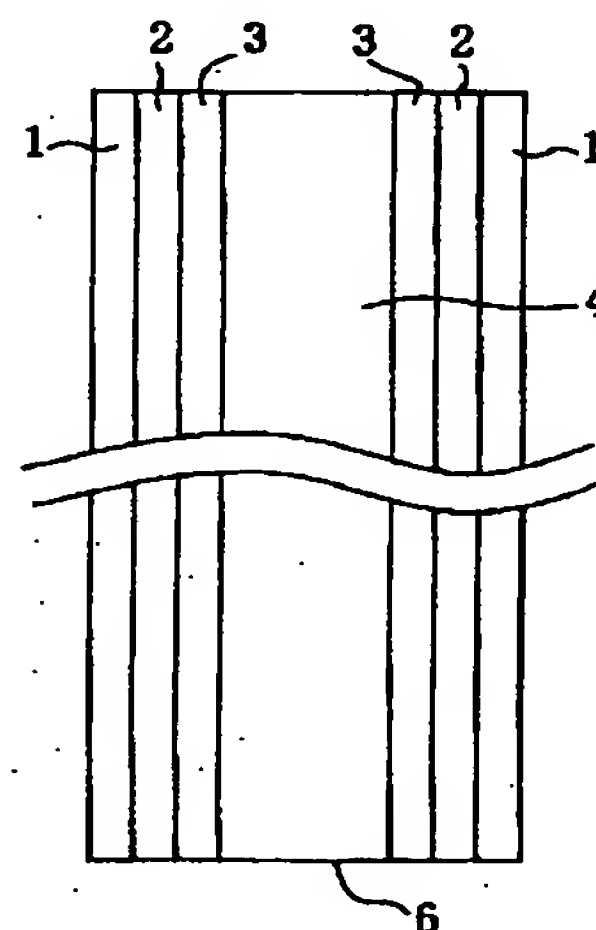
【実施例9】表示の樹脂組成物を用い、ポリイミドフィルムとして「カプトンV」を使用した以外は実施例3と同様に行った。

【0058】

【図1】



【図2】



【発明の効果】以上説明したように、本発明に使用する無電解めっき用樹脂組成物はポリイミド製プリント配線用フレキシブル基板に適用できるように選ばれた高耐熱性、高密着性の樹脂組成物である。したがってこの樹脂組成物被膜をフィルム面上に形成させ、前述の無電解めっき工程により無電解銅めっきを行い、さらに電解めっきにより所望のめっき皮膜の厚さとすることにより、目的とするポリイミド性フレキシブル基板を容易に製造することができる。なお、この方法はフレキシブル基板の銅厚みの制御が容易であるので、各種の用途に適合したフレキシブル銅箔積層板を製造することができる。しかも腐食工程を必要としないクリーンな製造方法である。

【0059】すなわち、回路の超ファイン化が進んでいる中において、本発明のフレキシブルプリント基板の製造方法はこれに対応できるフレキシブル基板が容易に、かつ低価格で製造でき、しかもクリーンな方法であるので工業的に極めて有意義である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るフレキシブル基板の一例（片面基板）を示す断面図。

【図2】本発明に係るフレキシブル基板の他の一例（両面基板）を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 電解銅めっき
- 2 無電解銅めっき
- 3 樹脂組成物
- 4 耐熱性絶縁基材
- 5 フレキシブル片面基板
- 6 フレキシブル両面基板

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年10月2日(2000.10.2)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドフィルムの片面或いは両面に、腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物被膜を形成する工程、該被膜活性化工程、触媒付与工程、触媒活性化工程、および無電解金属めっき工程の5工程からなる無電解めっき方法により無電解銅めっきを行った後、電解めっきにより所望の厚さに銅めっきすることを特徴とするプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

【請求項2】 腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、下記(A)の群から選ばれた少なくとも1種の窒素・水素結合を有する化学構造と、造塩性官能基とを組み合わせた樹脂組成物であり、該樹脂組成物の被膜をフィルムの両面に形成することを特徴とする請求項1記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

(A) アミノ基、イミノ結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、第二アミン及びメラミン構造

【請求項3】 腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物が、造塩性官能基を含む下記(1)、(2)及び(3)のいずれか一つの組み合わせであり、該樹脂組成物の被膜をフィルムの片面に形成せしめ、かつ触媒付与工程においてPdがカチオンとして存在する弱酸性水溶液を使用することを特徴とする請求項1記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

(1) 塩基性化学構造を有する低分子量化合物、炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーおよび二重結合

を有する多塩基酸からなる組み合わせ。

(2) 塩基性化学構造密度の高い接着性ポリマーと該ポリマーと相溶性のある二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ。

(3) 塩基性化学構造として、硬化反応で水素・窒素結合を生成する樹脂成分と二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ、またはこれらと炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーとからなる組み合わせ。

【請求項4】 腐食工程を必要としない耐熱性無電解めっき用樹脂組成物の塩基性化学構造が、第二アミン構造もしくはメラミン構造のいずれかであり、造塩性官能基を有する成分がトリメリット酸もしくはその誘導体であることを特徴とする請求項3記載のプリント配線用フレキシブル基板の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】 (3) 塩基性化学構造として、硬化反応で水素・窒素結合を生成する樹脂成分と二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ、またはこれらと炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーとからなる組み合わせ。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】 (3) 塩基性化学構造として、硬化反応で水素・窒素結合を生成する樹脂成分と二重結合を有する多塩基酸とからなる組み合わせ、またはこれらと炭素原子間に二重結合を有する接着性ポリマーとからなる組み合わせ。

フロントページの続き

(71)出願人 598078942

東邦化研工業株式会社

東京都足立区西新井本町4丁目22番27号

(72)発明者 藤枝 信彦

神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地

(72)発明者 牧野 繁男

千葉県千葉市中央区今井1-9-9-307

(72)発明者 高木 謙行

東京都新宿区西落合1丁目8番8号

Fターム(参考) 5E343 AA18 AA33 BB24 CC01 CC04

CC73 CC78 DD33 DD43 GG11